

Partial Translation of Japanese Patent Provisional Publication
No. 5-76753 A2

(19) Japan Patent Office
(12) Japanese patent provisional Publication (A)
(11) Japanese patent Provisional No. 5-76753
(43) Date of Publication: March 30, 1993
(21) Patent Application No. 3-273332
(22) Filing date: September 24, 1991
(72) Inventor: Yuji HORII, Takeshi YAMASHITA and Sei TAKEI
(71) Applicant: KOBE STEEL, LTD. and OWADA CARBON KOGYO CO. LTD
(74) Representative: Hisaichi UKEKI, Patent attorney

(54) [Title of the invention] Adsorbent for nitrogen monoxide, production method thereof, and method for adsorptive removal of nitrogen monoxide

(57) [Abstract]

[Purpose] The present invention aims at providing an adsorbent that can efficiently adsorb and remove nitrogen monoxide, which is harmful among nitrogen oxides and causes environmental pollution, as it is, without oxidizing the nitrogen monoxide into nitrogen dioxide, and which can be repeatedly used by desorption and regeneration, and a production method thereof.

[Constitution] An adsorbent for nitrogen monoxide consisting of a porous carbonaceous material having pores of 4 to 10 Angstrom not less than 0.05 cm³ per 1 g of adsorbent. Specifically, an adsorbent derived from a phenolic resin has superior adsorption activity even in the presence of water vapor, and can be repeatedly used since it recovers the initial adsorption activity by desorption and regeneration.

[0008]

[Means for solving the problem] The adsorbent for nitrogen monoxide of the present invention that could solve the above-mentioned problem is summarized in an adsorbent consisting of a porous carbonaceous material having pores of 4 to 10 Angstrom by not less than 0.05 cm³, more preferably by not less than 0.1 cm³ relative to 1 g of adsorbent. The pore in the activated carbon includes a roughly circle-shaped pore and a slit-shaped pore, and the pore size as used in the present specification means both pore diameter and pore width.

[0009] The raw material for the above-mentioned porous carbonaceous material is not specifically limited as long as it comprises a specific amount of micropores having the above-mentioned range of size. Specifically, a material obtained by carbonizing and activating powder consisting of a thermosetting phenolic resin, more preferably a resol type

phenolic resin, which has a mean particle diameter of not more than 200 μm , or a baked product thereof, shows more higher adsorption activity for nitrogen monoxide.

[0010] Such adsorbent having high adsorption activity can be obtained by, heat-treating a thermosetting phenolic resin powder or a baked product thereof in the atmosphere of reductive gas, inert gas or weakly oxidizing gas at 400 to 1200°C for 1 to 100 hours to carbonize and activate the powder or baked product thereof. The adsorption and desorption of nitrogen monoxide can be efficiently carried out by, carrying out adsorption using this adsorbent for nitrogen monoxide at the temperature of less than 50°C and desorption at 50 to 200°C, more preferably 100 to 150°C.

[0011]

[Effects of the invention] The present inventors have considered that most of the gases to be treated contain not a little of water vapor and that a hydrophobic carbonaceous adsorbent is effective to avoid the effect of the co-existing water vapor, and have conducted studies on the various factors for the adsorption characteristics of adsorption of nitrogen monoxide by an activated carbon, which is a typical carbonaceous adsorbent.

[0017] As mentioned above, the present invention is characterized by that the volume of the pores having specific pore diameter range of the carbonaceous adsorbent. The adsorbents those satisfy such requirement exhibit superior adsorption activity regardless of the kind of source of the carbonaceous material, as compared with those do not satisfy the above-mentioned requirement. However, among these, it has been confirmed that an activated carbon using a phenolic resin as a source of a carbonaceous material can exhibit markedly superior adsorption characteristics for nitrogen monoxide. Although the reason for this is not apparent, it is considered that the specificity of the surface structure of the pore wall derived from the phenolic resin somewhat affects to the improvement of the adsorptive ability. For example, according to the confirmation by the present inventors, when air containing nitrogen monoxide is subsequently fed to an activated carbon derived from a phenol resin, nitrogen dioxide is partially recognized at the side of outlet, and such phenomenon is not recognized for the other activated carbons. Furthermore, when nitrogen monoxide-containing gas free from oxygen gas is used, all activated carbons inclusive of the activated carbon derived from a phenolic resin do not exhibit good adsorptive ability for nitrogen monoxide. From these facts, it is considered that the activated carbon derived from

a phenolic resin also exhibits catalyst effect that oxidizes nitrogen monoxide by the co-existing oxygen. Furthermore, the adsorptive ability for nitrogen monoxide is significantly decreased under high humidity when the activated carbons except for the activated carbon derived from a phenolic resin is used, even if a hydrophobic carbonaceous substance is used. On the contrary, when the activated carbon derived from a phenolic resin is used, the decrease of the adsorptive ability under high humidity is slight. These facts are considered to show the chemical specificity of the activated carbon derived from a phenolic resin, and are relating to high utility of the activated carbon.

[0020] Secondly, during the adsorptive removal of nitrogen monoxide using the adsorbent of the present invention, it is desired to keep the temperature of the gas to be treated less than 50°C, since the adsorptive ability of the adsorbent for nitrogen monoxide decreases as the temperature rises, the adsorption volume after the adsorption is carried out at 50°C reduced by half than that for the treatment at about 25°C, and the ratio for adsorptive removal obviously decreases at around 50°C.

[0021] Furthermore, the desorption treatment after the adsorption is preferably carried out at 50 to 200°C. When the desorption is carried out at less than 50°C, desorption is not sufficient even if the delivery gas is changed, or when the desorption is carried out at more than 200°C, exhaustion, deterioration or inflammation may occur due to the oxidation reaction of the activated carbon and the like. The desorption of nitrogen monoxide is markedly activated at the temperature of not less than 100°C, and almost all of nitrogen monoxide can be desorbed by keeping generally at about 150°C for several hours. Therefore, when the active carbon is put to practical use, it is preferable to repeat adsorption at about the ordinary temperature as well as desorption and regeneration at about 100 to 150°C, whereby even several ppm of nitrogen monoxide contained in the gas to be treated can be efficiently adsorbed and removed. Alternatively, when the absorption and desorption are successively carried out, it is desirable to put plural of adsorption towers side by side, and to carry out adsorption, desorption and regeneration alternately, according to a conventional procedure.

[0036]
[Effect of the invention] The present invention constructed as above can efficiently adsorb and remove nitrogen

monoxide as it is, without carrying out such pre-treatment that comprises previously removing the co-existing water vapor and converting nitrogen monoxide to nitrogen dioxide, and the like, and which can play a role in environment purification when it is used in treatment such as ventilation of tunnels for automobiles, ventilation of indoor parking areas and the like. Furthermore, the inventive adsorbent can repeatedly used since the nitrogen monoxide adsorbed at the lower temperature is approximately completely desorbed by heating it to about 150°C and the activity of the adsorbent is recovered.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-076753

(43)Date of publication of application : 30.03.1993

(51)Int.CI. B01J 20/20

B01D 53/34

B01J 20/30

// B01D 53/04

(21)Application number : 03-273332

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD
OOWADA CARBON KOGYO KK

(22)Date of filing : 24.09.1991

(72)Inventor : HORII YUJI
YAMASHITA TAKESHI
TAKEI KIYOSHI
KINUKAWA ISAO
TAMURA MAMORU
TASHIRO SEIICHI

(54) ADSORBENT FOR NITROGEN MONOXIDE, ITS PRODUCTION AND METHOD FOR ADSORBING AND REMOVING NITROGEN MONOXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an adsorbent and its production method where the harmful nitrogen monoxide among nitrogen oxides being a cause of environmental pollution can be efficiently absorbed and removed as it is without oxidizing nitrogen monoxide into nitrogen dioxide and where the adsorbent can be repeatedly used by desorption regeneration.

CONSTITUTION: This adsorbent for nitrogen monoxide consists of a porous carbonaceous material having fire pores of 4-10Å diameter by $\geq 0.05\text{cm}^3$ per 1g adsorbent. Especially, an activated carbon obtd. from phenol resin as the source material has excellent adsorption activity even in the presence of water vapor and can be repeatedly used since it recovers the initial adsorption activity by desorption regeneration and can be repeatedly used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-76753

(43)公開日 平成5年(1993)3月30日

(51)Int.Cl.	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 J 20/20		B 8516-4C		
B 01 D 53/34	1 2 9	A 6953-4D		
B 01 J 20/30		8516-4C		
// B 01 D 53/04		G 9042-4D		

審査請求 未請求 請求項の数 4(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平3-273332

(22)出願日 平成3年(1991)9月24日

(71)出願人 000001199
株式会社神戸製鋼所
兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号
(71)出願人 390009645
大和田カーボン工業株式会社
大阪府豊中市日出町2丁目1番16号
(72)発明者 堀井 雄二
西宮市松園町10-14
(72)発明者 山下 岳史
神戸市西区美賀多台1-4-1-804
(72)発明者 武居 精
西宮市霞町3-45
(74)代理人 弁理士 植木 久一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 一酸化窒素吸着剤及びその製法並びに一酸化窒素の吸着除去法

7)

【要約】

【目的】 窒素酸化物の中でも有害で環境汚染の原因となる一酸化窒素を、二酸化窒素に酸化することなくそのままの状態で効率良く吸着除去することができ、しかも脱着再生により繰り返し使用可能な吸着剤及びその製法を提供することを目的とする。

【構成】 4～10Åの細孔を、吸着剤1g当たり0.05cm³以上有する多孔性炭素質からなる一酸化窒素用吸着剤である。特にフェノール樹脂起源の活性炭は、水蒸気の共存下においても優れた吸着活性を有し、且つ脱着再生により初期の吸着活性を回復するので、繰返し使用が可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 4～10Åの細孔を、吸着剤1g当たり0.05cm³以上有する多孔性炭素質からなるものであることを特徴とする一酸化窒素吸着剤。

【請求項2】 多孔性炭素質が、フェノール樹脂の炭化物である請求項1記載の一酸化窒素吸着剤。

【請求項3】 フェノール樹脂からなる平均粒径が200μm以下の粉末もしくはその焼結体を、還元性気体、不活性気体あるいは弱酸化性気体雰囲気中、400～1200℃で1～100時間熱処理して炭化と賦活を行うことを特徴とする一酸化窒素吸着剤の製法。

【請求項4】 請求項1または2に記載された一酸化窒素吸着剤を処理容器に充填し、該処理容器に、50℃未満の温度で一酸化窒素含有気体を通して一酸化窒素を吸着せしめ、次いで当該処理容器を50～200℃に加熱しつつ脱着用気体を供給し、吸着した一酸化窒素を脱離させることを特徴とする一酸化窒素の吸着除去法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、大気中あるいは各種煙道排気中に含まれる窒素酸化物、特に化学的に不活性で処理の困難な一酸化窒素を効率良く吸着除去することのできる吸着剤及びその製法、並びに該吸着剤を用いて一酸化窒素を吸着除去する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 窒素酸化物は代表的な大気汚染物質であり、これまでにも多くの処理技術が提案されている。吸着除去法もその一つであり、活性炭を始めとして多数の吸着剤が提供されており、比較的吸着活性の高い二酸化窒素については一応の成果を得ている。ところが公知の一吸着剤は、低沸点で低活性の一酸化窒素に対する吸着性能が乏しいので、従来は一酸化窒素を一旦二酸化窒素に酸化してから吸着除去する方式を採用している。

【0003】 そのため、被処理ガスを予め酸化するためのオゾン発生器を併設したり、あるいは酸化剤を吸着剤もしくは担体に添着させておくことが必要であった（たとえば「化学工場」18(5), 9(1974)や「日本化学会誌」1978(2), 303など）。

【0004】 しかしこれらの方法では、オゾン発生器の設備費及び運転経費が高くつくばかりでなく、余剰オゾンの酸化作用により吸着剤の失活が加速されるという難点があり、また酸化剤（亜塩素酸ナトリウムや過マンガン酸カリウム等）を添着させる方法では、酸化剤の寿命が非常に短く且つ吸着剤の再生が困難である等の問題があり、殆ど実用化されていないのが実情である。

【0005】 また、大気汚染が深刻化し空気清浄化の必要が高まるにつれて、自動車のトンネル排気や屋内駐車場換気あるいは一般大気中の窒素酸化物の効率的除去法について更に改良研究が進められており、たとえば「清水建設研究報告」45, 95(1987)には、アルカ

10

20

30

40

50

リを添着した活性炭により低濃度窒素酸化物を吸着除去する方法も提案されている。しかしこの方法も、上記の方法と同様に一酸化窒素を予め二酸化窒素に酸化してからでなければ満足のいく除去効率を得ることができず、前述の問題を解消し得るものではない。

【0006】 大気中あるいは通常の排気中に含まれる窒素酸化物の大部分は一酸化窒素であるので、これを酸化することなく、また水蒸気等の共存ガスの影響をあまり受けることなく効率よく吸着し、且つ吸着・脱着を繰り返した場合でもそれほど吸着活性が低下しない様な吸着剤の開発が望まれる。こうした要望に沿うものとして、特開昭64-85137号や特開平2-69311号には、活性炭素繊維に、一酸化窒素に対して化学的親和性を有する銅その他の金属の酸化物や水酸化物よりなる微粒子を分散させ、これにより吸着効率を高める方法が開示されている。しかしこの方法は、金属酸化物や金属水酸化物よりなる微粒子を活性炭素繊維にうまく分散添着させることが困難であり、しかも金属酸化物等の添着によって吸着剤の親水性が増大し、水分の吸着により吸着活性が短時間のうちに低下するという欠点がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、一酸化窒素を主体とする窒素酸化物を、二酸化窒素に酸化することなく直接且つ効率よく吸着することのできる吸着剤及びその製法、並びにこの吸着法を用いて一酸化窒素を効率良く吸着除去する方法を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決することができた本発明に係る一酸化窒素吸着剤とは、4～10Åの細孔を吸着剤1g当たり0.05cm³以上、より好ましくは0.1cm³以上有する多孔性炭素質からなるものであるところに要旨を有するものである。尚、活性炭に存在する細孔には略円形状の細孔とスリット状の細孔があるが、本明細書における細孔の寸法とは細孔径及び細孔幅の両方を意味するものである。

【0009】 上記の多孔性炭素質は、上記寸法範囲の微細孔を特定量含むものであればその原料物質は特に限定されないが、中でも熱硬化性フェノール樹脂、より好ましくはレゾール型フェノール樹脂よりなる平均粒径が200μm以下の粉末もしくはその焼結物を炭化、賦活して得られるものは、一酸化窒素に対してより高い吸着活性を示す。

【0010】 そしてこの様な高吸着活性の吸着剤は、熱硬化性フェノール樹脂粉末もしくはその焼結物を、還元性気体、不活性気体あるいは弱酸化性気体雰囲気中において400～1200℃で1～100時間熱処理して炭化と賦活を行うことによって得ることができる。そしてこの一酸化窒素吸着剤を用いた一酸化窒素の吸着は50

℃未満の温度で行い、また 50 ~ 200 ℃、より好ましくは 100 ~ 150 ℃で脱着を行うことにより、一酸化窒素の吸着・脱着を効率よく実施することができる。

【0011】

【作用】本発明者らは、殆どの被処理ガス中には少なからず水蒸気が含まれていることを考慮し、共存水蒸気の影響を避けるためには疎水性の炭素質吸着剤が有効であると考え、代表的な炭素質吸着剤である活性炭を対象として、一酸化窒素に対する吸着性能に与える諸因子について研究を行った。

【0012】そして、特に活性炭の細孔径分布が一酸化窒素の吸着性能に及ぼす影響を明らかにするため、細孔径分布の異なる様々な活性炭を購入あるいは試作し、夫々について一酸化窒素に対する吸・脱着試験を行なった。なお活性炭の細孔径分布の測定については、直徑 60 Å 以上の細孔は水銀圧入法で、また 2.0 ~ 60 Å の細孔は窒素吸着法により、更に 10 Å 以下の微細孔は、分子量、即ち分子径の異なるアルコール等を順次吸着させ各吸着容量の違いから求める分子プローブ法によって夫々測定し、また 10 ~ 20 Å の範囲の細孔は、上記方法によって得た細孔容積の和と総細孔容積の差として算出した。

【0013】そして細孔分布の異なる夫々の活性炭を充填した吸着層に、約 5 ppm の一酸化窒素を含む乾燥空気もしくは湿潤空気（相対湿度 60 %）を 0 ~ 50 ℃で供給し、出口空気中の一酸化窒素濃度を測定することにより、各活性炭の吸着性能を比較した。また上記方法により一酸化窒素を吸着した各活性炭に加熱空気を送って一酸化窒素の脱着試験を行い、脱着時の温度依存性を調べると共に、吸着活性を低下させることなく吸・脱着を繰り返すことができるか否かを調べた。

【0014】その結果は後記実施例によって明らかにするが、結論として、4 ~ 10 Å の細孔を $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ 以上有する活性炭は、それ以外の細孔径分布を有するものに比べて一酸化窒素に対し優れた吸・脱着性能を発揮し得ることが確認された。また活性炭の中でも、フェノール樹脂、殊に平均粒子径が $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下の同樹脂粉末あるいはその焼結物を炭化、賦活して得た活性炭は、とりわけ優れた吸着活性を有していることが分かった。しかも上記フェノール樹脂粉末の焼結物を、還元性気体、不活性気体あるいは弱酸化性気体雰囲気中、400 ~ 1200 ℃で 1 ~ 100 時間熱処理することによって炭化と賦活を行えば、一酸化窒素の吸着に最適な 4 ~ 10 Å の細孔容積率を著しく高いものとすることができる、その結果として非常に優れた一酸化窒素吸着性を発揮することを見出した。

【0015】この様に細孔径 4 ~ 10 Å のものが一酸化窒素に対して高い吸着活性を示す理由は、次の様に考えることができる。すなわち一酸化窒素の分子径は約 3 Å であり、4 Å 未満の極微細孔では、細孔内への一酸化窒

素の侵入抵抗が大きくなるため吸着自体が起こり難くなり、一方細孔径が大きくなり過ぎると、細孔内への一酸化窒素の侵入は起こるもの、細孔壁への吸着力が小さいため、十分な強度で吸着することができず、有効な吸着剤としての機能を果たし難くなるためと考えられる。

【0016】これに対し 4 ~ 10 Å の細孔内では、一酸化窒素はせいぜい 2 ~ 3 層の吸着層を形成するだけであり、細孔壁の吸着場に拡散侵入してきた一酸化窒素が当該吸着場に対して直接的な作用を受け、これにより確実に吸着捕捉されるためと思われる。従ってこうした吸着捕捉効果を実用規模で有効に発揮させるには、上記好適細孔径範囲の細孔がある程度以上存在しなければならず、その基準として、本発明では 4 ~ 10 Å の細孔容積を活性炭 1 g 当たり 0.05cm^3 以上、より好ましくは 0.1cm^3 以上と定めた。ちなみに該細孔容積量が $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ 未満のものは、例えば 5 ppm の一酸化窒素の吸着容量にして常温で約 0.5 重量% 未満であり、吸着能が早期に破滅してしまうからである。そして工業的規模での吸・脱着を効率よく遂行するための吸着容量は 1 重量% 以上であると考えられることから、4 ~ 10 Å の細孔容積量は $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 以上にすることが望まれる。尚この細孔容積率に上限はなく、実現可能な限り高いものの方が優れた吸着性能を発揮する。

【0017】上記の様に本発明では、炭素質吸着剤における特定細孔径範囲のものの容積量を特定したところに特徴を有するものであり、こうした要件を満たすものは、炭素質源の如何を問わず上記要件を外れるものに比べると一酸化窒素に対して優れた吸着活性を示す。しかしながらそれらの中でもフェノール樹脂を炭素質源とする活性炭は、一酸化窒素に対して格別に優れた吸着性能を発揮し得ることが確認された。この理由は明白でないが、フェノール樹脂に由来する細孔壁の表面構造の特異性が吸着能の向上に何らかの影響を及ぼしているためと考えられる。例えば、本発明者らが確認したところによると、フェノール樹脂を起源とする活性炭に一酸化窒素を含む空気を供給し続けると、出口側に部分的二酸化窒素が認められる様になり、こうした現象は他の活性炭では認められない。しかも酸素ガスを含まない一酸化窒素含有気体を用いた場合は、フェノール樹脂起源の活性炭を含めていずれの活性炭でも一酸化窒素吸着能は良くない。これらのことからフェノール樹脂起源の活性炭は、共存する酸素により一酸化窒素を酸化する触媒作用も発揮しているものと考えられる。更に疎水性の炭素質といえどもフェノール樹脂起源の活性炭以外の活性炭は、高湿度下で一酸化窒素吸着能がかなり低下するが、フェノール樹脂起源の活性炭は高湿度下での吸着能の低下も軽微であり、これらの点は、フェノール樹脂起源の活性炭の化学的特異性を表わすものと考えられ、またそのことは、実用性の高さにもつながっている。

〔0018〕炭素源となるフェノール樹脂の種類としては、熱硬化性のノボラック型フェノール樹脂及びレゾール型フェノール樹脂あるいはそれらの各種変性樹脂が挙げられるが、これらの中でも特に好ましいのはレゾール型フェノール樹脂である。またフェノール樹脂を用いた活性炭の製造に当たっては、平均粒径が200μm以下のフェノール樹脂を使用し、その粉末もしくはその焼結物を二酸化炭素もしくは水蒸気を含む気体雰囲気中、400～1200℃で1～100時間熱処理して炭化と賦活を行なうことにより、4～10Åの細孔容積率の高い吸着活性の優秀な活性炭を得ることができる。

〔0019〕平均粒径の大きいフェノール樹脂が活性炭源として好ましくない理由は良く分らないが、熱処理時の表面積が小さくなるため細孔の発達及び賦活化が十分に進みにくくなるためと推察している。また熱処理時には、通常の活性炭の賦活に用いられている水蒸気あるいは二酸化炭素等の弱酸化性気体を用いることができるが、それ以外にも水素等の還元性気体あるいは窒素、アルゴン等の不活性気体を用いることもできる。しかし、空気のような強酸化性気体を用いるとたとえ細孔径が妥当であっても、性能は非常に悪くなる。これは含酸素官能基の種類と濃度等の表面化学構造が大きく影響しているためと考えられる。また熱処理温度が400℃未満では炭化と賦活化が不十分になることがあり、一方1200℃を超える高温になると、材料の収縮が起り、細孔径が小さくなり過ぎて吸着性能を失うため好ましくない。より好ましい熱処理温度は450～800℃である。

〔0020〕次に本発明の吸着剤を用いて一酸化窒素の吸着除去を行なうに当たっては、被処理ガス温度を50℃未満に抑えることが望まれる。しかして一酸化窒素の吸着能は温度が高くなるほど低下し、50℃で吸着処理を行った時の吸着容量は25℃で処理した場合の約1/2に低下し、吸着除去率も50℃前後で明らかに低下するからである。

〔0021〕また吸着後の脱着処理は50～200℃で

行なうのがよく、50℃未満では送給ガスを変えても脱着不足となり、また200℃を超えると活性炭の酸化反応等による消耗・劣化あるいは発火の恐れが出てくる。尚一酸化窒素の脱着は100℃以上の温度で著しく活性となり、また通常は150℃程度で数時間保持することにより殆ど全てを脱着することができる。従って実用化に当たっては、常温付近での吸着と100～150℃程度での脱着・再生を繰り返せばよく、それにより被処理ガス中に含まれる数ppm程度の一酸化窒素でも効率良く吸着除去することが可能となる。また吸・脱着を連続的に行なう場合は、常温付近での吸着塔を複数個並設し、吸着と脱着再生を交互に行なう様にすればよい。

〔0022〕

〔実施例〕以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例に限定されるものではない。

実施例1

原料及び細孔分布の異なる種々の活性炭を、25℃に保った円筒容器に8cmの高さに充填し、これに一酸化窒素を5ppm添加した乾燥空気を、大気圧下に流速0.2m/sで流し、出口の窒素酸化物濃度の経時変化を化学発光式窒素酸化物分析計で測定した。尚各活性炭の製造条件は表1に示す通りである。

〔0023〕結果を表2に示す。ここで除去率とは、「1-((出口一酸化窒素濃度+出口二酸化窒素濃度)/入口一酸化窒素濃度)」であり、測定した細孔径は、水を吸着する細孔径(3Å弱)までであり、水を吸着できない細孔には、水よりも大きな一酸化窒素も吸着しないので、表2には4Å以下と記載した。またこの実験で用いた吸着剤はいずれも0.18cm³/g以上の細孔容積(25℃の水蒸気の飽和吸着容量から求めた)を有しているので、10Å以下の細孔容積が大幅に下回っている吸着剤は、10Å以上の細孔を主体とするものである。

〔0024〕

〔表1〕

No.	原 料	炭化・賦活条件			備考
		平均粒径 (μ m)	雰囲気ガス	温度 (°C)	
1	フェノール樹脂	30	CO ₂	1200	4
2	フェノール樹脂	30	H ₂ O	1000	4
3	フェノール樹脂	30	H ₂ O	800	3
4	フェノール樹脂	30	CO ₂ + H ₂ O	700	5
5	フェノール樹脂	30	CO ₂ + H ₂ O	450	4
6	フェノール樹脂	25	CO ₂ + H ₂ O	450	0.5
7	フェノール樹脂	30	CO ₂ + H ₂ O	600	4
8	石炭	200	CO ₂	550	3
9	石炭	200	CO ₂	550	3
10	ポリ塩化ビニリデン	100	N ₂	800	3
11	ポリ塩化ビニリデン	100	CO ₂ + H ₂ O	600	3
12	ポリ塩化ビニリデン	100	CO ₂ + H ₂ O	400	3
13	ポリ塩化ビニリデン	100	N ₂	400	6
14	フルフリルアルコール樹脂	80	N ₂	800	0.5
15	フルフリルアルコール樹脂	80	N ₂	800	3
16	石炭 (A)	—	—	—	—
17	石炭 (B)	—	—	—	—
18	椰子殼 (A)	—	—	—	—
19	椰子殼 (B)	—	—	—	—
20	椰子殼 (C)	—	—	—	—
21	木材 (A)	—	—	—	—
22	木材 (B)	—	—	—	—

〔表2〕

No.	原 料	細孔容積 [cm ³ /g]		除 去 率 (%)			備 考
		直徑 4 Å 以下	4~10 Å	5 hr 後	10 hr 後	15 hr 後	
1	フェノール樹脂	0.17	0.00	22	19	15	比較例
2	フェノール樹脂	0.12	0.04	59	58	54	比較例
3	フェノール樹脂	0.03	0.15	90	89	86	実施例
4	フェノール樹脂	0.04	0.19	91	92	90	実施例
5	フェノール樹脂	0.02	0.14	97	92	93	実施例
6	フェノール樹脂	0.01	0.19	88	90	89	実施例
7	フェノール樹脂	0.01	0.22	93	92	90	比較例
8	石炭	0.15	0.00	12	11	8	実施例
9	石炭	0.02	0.15	62	57	51	比較例
10	ポリ塩化ビニリデン	0.02	0.26	58	54	49	実施例
11	ポリ塩化ビニリデン	0.08	0.14	49	48	43	比較例
12	ポリ塩化ビニリデン	0.13	0.01	38	30	27	比較例
13	ポリ塩化ビニリデン	0.11	0.00	10	7	6	比較例
14	フルフリルアルコール樹脂	0.18	0.02	31	23	21	実施例
15	フルフリルアルコール樹脂	0.04	0.23	67	66	59	比較例
16	石炭 (A)	0.00	0.00	14	10	10	比較例
17	石炭 (B)	0.00	0.01	29	22	18	比較例
18	椰子殼 (A)	0.00	0.00	11	7	2	比較例
19	椰子殼 (B)	0.00	0.00	36	28	23	比較例
20	椰子殼 (C)	0.00	0.01	27	22	16	比較例
21	木材 (A)	0.00	0.00	9	4	1	比較例
22	木材 (B)	0.00	0.00	13	10	8	比較例

(0026) 表2からも明らかである様に、原料の種類によって活性炭の一酸化窒素除去率はかなり変わってくるが、4~10 Åの細孔容積が0.05 cm³/g以上であるもの(実施例)は、それ未満のもの(比較例)に比べて相対的に除去率が高く、このことはNo. 1, 2とNo. 3~7(フェノール樹脂原料)、No. 8とNo. 9(石炭原料)、No. 10, 11とNo. 12, 13(ポリ塩化ビニリデン原料)、No. 14とNo. 15(フルフリルアルコール樹脂原料)を夫々対比すれば明白である。

(0027) また実施例の中でもフェノール樹脂起源の活性炭(No. 3~6)は、初期活性及び活性持続性のいずれにおいても優れた値を示している。尚この活性炭

を用いた場合は、吸着塔出口から排出されるガス中に少量の二酸化窒素(一酸化窒素の約10~20モル%)が認められた。またNo. 16~22はいずれも極く一般的な活性炭(市販品:炭化・賦活化条件等は不明)であって、細孔径はいずれも10 Å以上でその大部分は20 Å以上であり、一酸化窒素除去率が劣悪である。

(0028) 実施例2

次に、上記実施例1のNo. 4, 7, 9, 10及び19で用いたのと同じ活性炭を使用し、相対湿度60%の加湿空気を使用した以外は全く同様にして吸着実験を行なった。結果は表3に示す通りであり、フェノール樹脂起源の活性炭は加湿条件下においても優れた吸着活性を有していることが分かる。

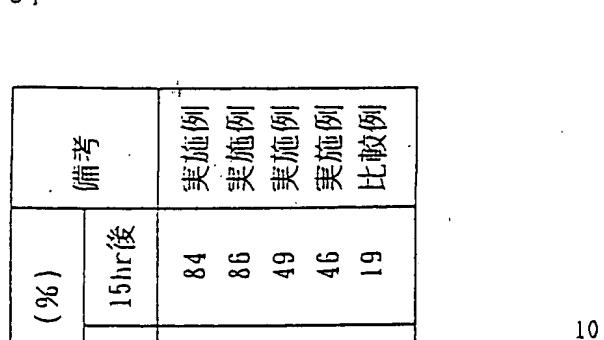
11

12

[0029]

〔表3〕

No.	原 料	細孔容積 [cm ³ /g]		除 去 率 (%)			備考
		直徑 4 Å 以下	4 ~ 10 Å	5 hr 後	10 hr 後	15 hr 後	
4 a	フェノール樹脂	0.04	0.19	88	86	84	実施例
7 a	フェノール樹脂	0.01	0.22	87	84	86	実施例
9 a	石炭	0.02	0.17	55	54	49	実施例
10 a	ポリ塩化ビニリデン	0.02	0.26	53	50	46	実施例
19 a	椰子殼 (A)	0.00	0.00	29	25	19	比較例



吸着温度 [°C]	除 去 率 (%)		
	5 hr 後	10 hr 後	15 hr 後
0	97	95	95
25	91	92	90
35	88	84	83
50	82	78	74

[0032] 実施例4

実施例1のNo. 4で使用したのと同じ活性炭を使用し、同様の条件で15~20時間吸着処理を行なった後、一酸化窒素を含まない乾燥空気を吸着時と同一流量で供給しつつ、145±5°Cに6時間保って脱着再生を行う。この吸着と脱着再生を24回繰り返し、各回毎の除去率を測定した。結果は表5に示す通りであり、脱着再生による吸着能の低下は殆ど認められない。

[0033]

〔表5〕

繰り返し 回数 [-]	除 去 率 (%)		
	5 hr 後	10 hr 後	15 hr 後
1	94	91	92
2	89	86	85
4	89	88	88
8	87	86	84
12	90	88	87
18	91	91	88
24	90	87	88

[0030] 実施例3

実施例1のNo. 4で用いたのと同じ活性炭を使用し、吸着温度を0°C, 25°C, 35°C, 50°Cに変えた以外は全く同様にして吸着実験を行なった。結果は表4に示す通りであり、低温側ほど高い除去率が得られている。またこれらの結果より、吸着温度が50°Cを超えると、除去率はかなり低下すると思われる。吸着温度は50°C未満に抑えることが望まれる。

[0031]

〔表4〕

〔0034〕 実施例5
フェノール樹脂の炭化・賦活に及ぼす雰囲気ガスの種類の影響を調べた。その結果は表6に示す通りであり、選

13

元性雰囲気（水素で代表させた）、不活性雰囲気（窒素で代表させた）及び弱酸化性雰囲気（水蒸気、二酸化炭素）においては大差のない結果が得られたのに対して、強酸化性雰囲気（空気で代表させた）においては4~10 Åの細孔をほぼ同容積含むにも拘らず、急激な性能低下が認められた。

[0035]

[表6]

No.	炭化・賦活条件			細孔容積 [cm ³ /g]		除去率 (%)		
	雰囲気ガス	温度 (°C)	時間 (hr)	直徑 4 Å 以下	4~10 Å	5 hr後	10 hr後	15 hr後
1	H ₂	700	8	0.06	0.16	94	92	89
2	N ₂	700	8	0.02	0.15	90	91	88
3	CO ₂	700	3	0.03	0.20	88	87	86
4	CO ₂ + H ₂ O	700	3	0.04	0.19	91	92	90
5	H ₂ O	700	3	0.02	0.21	86	85	82
6	空気	400	3	0.04	0.17	19	14	13

14

* [0036]

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、共存水蒸気を予め除去し、且つ一酸化窒素を一旦二酸化窒素に変えるといった予備処理を行なうことなくそのままの状態で一酸化窒素を効率良く吸着除去することができ、自動車トンネル排気や屋内駐車場排気等の処理に利用することによって環境浄化に役立てることができる。しかも低温側で吸着された一酸化窒素は150°C程度に加熱することによってほぼ完全に脱着し、吸着剤の活性は回復されるので、多数回に亘って繰返し使用することができる。

20

30

40

*

フロントページの続き

(72)発明者 編川 功

大阪市都島区網島町12-5-410

(72)発明者 田村 守

枚方市津田元町1-34-9

(72)発明者 田代 聖一
大阪市淀川区三国本町 2-5-23